

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1907-1908

ÉTUDE

SUR LES

Méthodes de dosage des Éthers
DANS LES VINS

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le 4 Juillet 1908

PAR

Jean-Louis CHELLE

Né à Langon (Gironde), le 27 Juillet 1881

PRÉPARATEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Examineurs de la thèse...	{	MM. BLAREZ, professeur,	{	Président.
		DUPOUY, professeur,		Juges.
		BARTHE, agrégé,		
		BENECH, agrégé,		

Le Candidat répondra aux questions qui lui seront faites sur les diverses parties de l'enseignement pharmaceutique.

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE G. DELMAS

10-12, rue Saint-Christoly, 10-12

1908



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

N° 35.

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1907-1908

ÉTUDE

SUR LES

Méthodes de dosage des Éthers

DANS LES VINS

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le 4 Juillet 1908

PAR

Jean-Louis CHELLE

Né à Langon (Gironde), le 27 Juillet 1881

PRÉPARATEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Examineurs de la thèse...

{ MM. BLAREZ, professeur,
DUPOUY, professeur,
BARTHE, agrégé,
BENECH, agrégé,

Président,

Juges.

Le Candidat répondra aux questions qui lui seront faites sur les diverses parties de l'enseignement pharmaceutique.

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE G. DEIMAS

10-12, rue Saint-Christoly, 10-12

1908

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. PITRES..... Doyen.

PROFESSEURS :

MM. DUPUY.....		} Professeurs honoraires.		
MASSE.....				
MM.			MM.	
Clinique interne.....	{ PICOT.	Physique biologique et		
	PITRES.	électricité médicale...		BERGONIE.
	DEMONS.	Chimie.....		BLAREZ.
Clinique externe.....	LANELONGUE.	Histoire naturelle.....		GUILLAUD.
Pathologie et thérapeu-		Pharmacie.....		DUPOUY.
tique générales.....	VERGELY.	Matière médicale.....		BEILLE (chargé).
Thérapeutique.....	ARNOZAN.	Médecine expérimentale.		FERRÉ.
Médecine opératoire....	VILLAR.	Clinique ophtalmologique...		BADAL.
Clinique d'accouchements...	LEFOUR.	Clinique chirurgicale in-		
Anatomie pathologique..	COYNE.	fantile et Orthopédie...		DENUCÉ.
Anatomie.....	GENTES (chargé).	Clinique gynécologique..		BOURSIER.
Anatomie générale et his-		Clinique médicale des		
tologie.....	VIAULT.	maladies des enfants..		MOUSSOUS.
Physiologie.....	JOLYET.	Chimie biologique.....		DENIGES.
Hygiène.....	LAYET.	Physique pharmaceutique		SIGALAS.
Médecine légale.....	LANDE.	Pathologie exotique.....		LE DANTEC.

PROFESSEURS ADJOINTS :

Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.....	MM. DUBREUILH.
Clinique des maladies des voies urinaires.....	POUSSON.
Clinique des maladies du larynx, des oreilles et du nez.....	MOURE.
Clinique des maladies mentales.....	REGIS.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

SECTION DE MÉDECINE (*Pathologie interne et Médecine légale*).

MM. MONGOUR.	MM. VERGER.
CABANNES.	ABADIE.
	CRUCHET.

SECTIONS DE CHIRURGIE ET ACCOUCHEMENTS

Pathologie externe {	MM. BÉGOUIN.		Accouchements....	{	MM. ANDÉRODIAS.
	VENOT.				PERY.
	GUYOT.				

SECTION DES SCIENCES ANATOMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES

Anatomie.....	{	MM. GENTES.		Physiologie.....	MM. GAUTRELET.
		CAVALIÉ.		Histoire naturelle.....	BEILLE.
					MANDOUL.

SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES

Chimie.....	M. BENECH.		Pharmacie.....	{	MM. BARTHE.
					LABAT.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

Pathologie interne.....	MM. RONDOT.
Accouchements.....	PERY.
Physiologie.....	GAUTRELET.
Ophtalmologie.....	LAGRANGE.
Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.

Le Secrétaire de la Faculté : LEMAIRE.

Par d'libération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE — A MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MA GRAND'MÈRE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES

A mon Président de Thèse

MONSIEUR LE DOCTEUR BLAREZ

PROFESSEUR DE CHIMIE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

CHEVALIER DU MÉRITE AGRICOLE

Avant-Propos.

Demain nous compterons encore parmi les Étudiants de cette Faculté; demain encore nous viendrons nous asseoir sur ces bancs où nous avons passé de si bonnes heures, écoutant les magistrales leçons de nos Maîtres. Mais si le titre que nous allons conquérir ne doit rien changer dans notre scolarité, il n'en restera pas moins pour nous comme l'étape la plus importante de notre vie d'Étudiant.

Si nous jetons un regard rétrospectif sur nos belles années de jeunesse et d'étude et si nous nous rémemorons nos débuts dans cette Faculté, nous avons présentes à la mémoire les heures d'espoir et de découragement que nous avons traversées. Dans ces dernières surtout, nous avons senti tout le prix que peuvent avoir les paroles des amis qui nous entourent et les sages conseils de ceux qui s'attachent à nous seconder. Aussi, avons-nous à cœur de rendre ici un public hommage de reconnaissance à tous ceux qui nous ont porté intérêt. Ce devoir est d'autant plus doux pour nous, que professeurs, parents et amis ont dépensé sans compter, en notre faveur, dévouement, conseils et leçons.

C'est à M. le professeur Ch. Blarez qu'iront plus particulièrement nos remerciements pour l'amicale protection dont il nous entoure et pour le bel enseignement qu'il nous prodigue chaque jour. En nous choisissant comme préparateur, M. Blarez nous a permis de prolonger et de perfectionner nos études; en acceptant aujourd'hui la présidence de notre thèse, il nous fournit une preuve nouvelle de sa sollicitude qui ne s'est pas démentie un instant, depuis cinq ans que nous

travaillons sous son autorité paternelle ; enfin, c'est dans son laboratoire que nous avons pu entreprendre ce modeste travail.

Que notre cher et vénéré Maître reçoive ici l'expression de notre vive gratitude et de notre profonde reconnaissance.

Merci à M. le professeur agrégé Benech pour les savants et affectueux conseils qu'il nous a toujours prodigués.

Nous avons eu souvent recours aux lumières de M. le professeur Dupouy. Il a toujours joint à un intérêt réel des rapports amicaux qui rapprochent de cœur l'élève du maître. Aussi, sommes-nous heureux de lui exprimer notre reconnaissance.

C'est aussi un devoir pour nous de remercier M. le docteur Tourrou, sous-directeur de notre laboratoire d'analyses spéciales, pour les conseils qu'il nous a donnés tant par sa doctrine que par ses exemples. C'est lui qui a été notre éducateur ; que ce savant modeste et intègre reçoive encore une fois l'expression de notre gratitude.

Nous conserverons un souvenir ému de notre premier maître en pharmacie, M. G. Arnózan, si soudainement ravi à l'affection de ses anciens élèves.

C'est également un devoir bien agréable pour nous de témoigner notre reconnaissance à M. R. Pery, qui nous traita moins en élève qu'en ami durant les trois années de stage que nous passâmes auprès de lui.

A nos camarades de laboratoire Bujard et Bluteau, qui se sont mis avec tant d'amabilité à notre disposition, nous adressons l'assurance de notre vive sympathie et l'espoir que nous continuerons longtemps encore nos excellentes relations.

Introduction.

L'époque n'est pas encore bien éloignée où le commerce des eaux-de-vie et des esprits de vin se faisait sur simple dégustation en s'aidant uniquement de l'alcoomètre.

Les choses ont bien changé et, aujourd'hui, l'analyse chimique est devenue, dans la plupart des cas, l'auxiliaire indispensable de la dégustation.

Les méthodes d'analyses des eaux-de-vie ont pris naissance peu à peu ; beaucoup de méthodes ont été imaginées ou réglementées en France, et, à l'heure actuelle, un mode opératoire bien défini permet d'établir la composition par groupes de corps, ayant les mêmes fonctions chimiques, de ce que l'on appelle le « non-alcool » ou encore les « impuretés alcooliques », quoique cette dernière expression ne soit pas bien choisie pour indiquer l'ensemble des principes volatils autres que l'alcool éthylique ou éthanol, qui communiquent à ce dernier son bouquet spécial, bouquet qui, en somme, fait la qualité des eaux-de-vie. En effet, lorsque, en France tout au moins, on prend un petit verre d'eau-de-vie, ce n'est pas principalement pour ingurgiter de l'alcool éthylique, mais plutôt pour en savourer le parfum ou le bouquet. Et ceci est tellement vrai, que les produits très bon marché, de même que ceux fabriqués uniquement avec de l'alcool d'industrie dédoublé avec de l'eau, sont toujours additionnés d'un bouquet factice ou d'une sauce plus ou moins savamment combinée.

Aujourd'hui on exige des eaux-de-vie de vin, indépendamment des qualités dégustatives qu'elles doivent posséder,

une composition chimique pour le « non-alcool », composition nettement déterminée, quoique avec des maxima et des minima. Cette exigence ne se manifeste pas seulement en France ; mais l'Étranger — notamment l'Angleterre et les pays de son empire colonial — se montre même très sévère vis-à-vis de nos eaux-de-vie françaises.

Parmi les produits constituant le « non-alcool », les uns ont été plus particulièrement visés, ce sont les principes compris dans le groupe des « éthers ». L'Angleterre exige qu'une eau-de-vie de vin, pour pouvoir être mise en vente comme telle, doit renfermer au minimum 80 grammes d'éthers exprimés en éther acétique ou acétate d'éthyle par 100,000 centimètres cubes, soit un hectolitre d'alcool anhydre (à 100° centésimaux), contenus dans la dite eau-de-vie. C'est ce qu'on appelle le « coefficient d'éthers » de l'eau-de-vie considérée.

Toutes les eaux-de-vie de vin ne renferment pas, à la vérité, ce coefficient d'éthers de 80 grammes au minimum ; mais l'immense majorité des produits préparés avec des vins purs satisfait à cette exigence.

Quant aux produits qui, pendant longtemps, ont été vendus sous les noms d'Eaux-de-vie de vin, de Cognac, d'Armagnac, etc., et qui étaient constitués par des coupages d'alcool d'industrie dédoublé avec des eaux-de-vie de vin, la teneur en éthers était bien moindre et oscillait fréquemment, et cela pour des produits de dégustation assez agréables cependant, entre 30 et 50 comme « coefficient d'éthers ».

Le distillateur de vins, qui se désintéressait jusqu'à ces derniers temps de la question des éthers dans les eaux-de-vie, se préoccupait encore bien moins de ce que les vins destinés à la chaudière pouvaient fournir comme quantité de principes étherés. Mais, aujourd'hui, beaucoup de trois-six de vin n'ont une valeur marchande supérieure à celle des alcools d'industrie ou à celle d'autres trois-six de vin que s'ils sont riches

en éthers. On dose donc souvent et uniquement les éthers dans ces trois-six dits « du Midi ». D'un autre côté, le distillateur, qui a intérêt à obtenir des produits aussi riches que possible en éthers, est conduit à faire un choix dans les vins qu'on destine à la distillation et à préférer ceux qui sont susceptibles de fournir des esprits riches en principes étherés.

Ces besoins de l'industrie et du commerce ont fait diriger, dans ces derniers temps, les analystes vers ces dosages spéciaux d'éthers dans les vins, dans les esprits de vin et dans les eaux-de-vie.

Or, ces éthers des vins sont très nombreux. Citons l'éther acétique ou vinique, l'éther éthylpropionique, l'éther éthyltartrique, l'éther éthyloënanthique, l'éther éthylsuccinique, etc...

Mais, de tous, c'est l'éther acétique qui domine au point de vue quantitatif; les autres n'existent qu'à l'état de traces. Ce n'est pas toutefois cet éther acétique qui contribue le plus à la vinosité du produit, car des traces d'éther œnanthique, corps jouissant de propriétés beaucoup plus suaves et d'odeur plus pénétrante que l'éther acétique, suffisent pour modifier les qualités dégustatives. Ces éthers n'existent pas tout formés dans le raisin. Pour certains auteurs, ils prendraient naissance dans la fermentation tumultueuse des moûts, mais principalement pendant la fermentation lente qui suit. De plus, la chaleur en favoriserait beaucoup la production. Enfin, comme l'a constaté M. U. Gayon, quand l'acidité d'un vin dépasse la moyenne habituelle et principalement en ce qui concerne l'acidité volatile, les éthers contenus dans ce vin peuvent plus que doubler. L'éthérification des principes éthérifiables des vins varie donc avec les quantités et la nature des différents acides libres qu'ils renferment et qui réagissent lentement sur l'alcool, et cela jusqu'à ce qu'une certaine limite soit atteinte, qui ne dépasse guère 1 gramme par litre, quantité qu'on ne trouve que dans les vins très vieux. Ceci concerne toutefois les vins girondins.

Cette question du dosage des éthers dans les vins ou produits qui en dérivent est donc à l'ordre du jour. Nous venons de citer le nom de M. Gayon, dont les expériences ont principalement roulé sur la teneur en éthers des vins de la Gironde. Nous pouvons ajouter que c'est en analysant des eaux-de-vie retirées des vins naturels ou factices que M. Ch. Blarez a donné le moyen de reconnaître ceux préparés artificiellement par alcoolisation des vinasses, sophistication qui, à un certain moment, a été pratiquée et qui consistait à retirer de l'eau-de-vie d'un vin naturel et à reconstituer le vin avec de l'alcool d'industrie. Outre cela, depuis plusieurs années, la question est posée journellement aux analystes et nous avons eu très souvent l'occasion, au laboratoire, d'avoir à doser les éthers dans les vins destinés à la chaudière. Or, nous avons eu à constater que nos résultats étaient maintes fois en désaccord avec ceux fournis par d'autres chimistes, ce qui résultait de ce que, aucune méthode officielle n'étant indiquée pour effectuer ces dosages, les opérateurs différents procédaient par des méthodes différentes.

C'est en présence de ces faits que, sur les conseils de M. le professeur Blarez, nous avons essayé d'élucider cette question du dosage des éthers dans les vins, c'est-à-dire d'étudier les différentes méthodes permettant d'obtenir des résultats pratiques, de les discuter et de proposer finalement celle ou celles permettant d'obtenir les résultats les meilleurs et les plus appropriés aux exigences requises.

ÉTUDE

SUR LES

Méthodes de dosage des Éthers DANS LES VINS

CHAPITRE I^{er}

Généralités sur les éthers des vins et des eaux-de-vie et considérations générales sur leur séparation et leur dosage par saponification.

Bien que ne voulant pas faire l'historique des éthers, nous ne pouvons pas passer sous silence les différentes définitions qui ont été attribuées à ce grand groupe de corps.

Tout d'abord, on a donné le nom d'éther à un produit chimique qu'on est parvenu à former en distillant ensemble diverses proportions d'acide sulfurique et d'alcool. Ceux qui, les premiers, ont eu connaissance de cette liqueur, l'ont ainsi nommée parce que, enthousiasmés de sa légèreté et de son extrême volabilité, ils l'ont considérée comme étant aux autres liquides ce que le fluide des régions éthérées est à l'air atmosphérique (MACQUER, *Dictionnaire de chimie*).

Enfin, après plus d'un siècle de travaux de tous les chimistes, la signification primitive du mot « éther » appliquée au seul produit d'une simple réaction a disparu, et, aujourd'hui, c'est à une fonction chimique bien déterminée qu'on applique ce

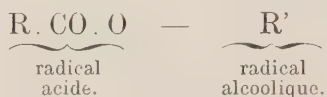
nom, et on a convenu d'appeler « éthers » toute la série des corps résultant de l'union de deux alcools entre eux, ou d'un acide et d'un alcool, avec élimination d'eau.

Les éthers résultant de l'union de deux alcools entre eux, ou plutôt formés par deux restes de carbures saturés (résidus alcooliques) unis par un atome d'oxygène, sont dits « éthers oxydes » ; leur formule générale est :



(R' représentant le radical alcoolique).

Les éthers résultant de l'action d'un acide sur un alcool sont dits « éthers sels » et ont pour formule générale :



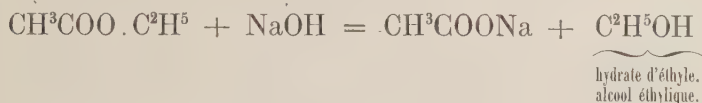
Il y a bien une troisième série d'éthers qui sont les « dérivés halogénés des carbures d'hydrogène » ; mais bien que s'écartant des éthers sels par leur mode de formation et par leurs propriétés, nous pouvons les classer dans le groupe n° II, car on peut les obtenir aussi par éthérification directe. Ils ont pour formule générale $C^n H^{2n+1} Cl$ (Cl pouvant être remplacé par tout autre atome d'halogène).

Les éthers des vins appartiennent à la catégorie des éthers sels.

Or, lorsqu'on fait agir sur un sel métallique une base telle que la potasse, on obtient le sel de potasse correspondant à l'acide et un hydrate métallique correspondant au métal. De même, lorsque l'on fera agir sur un éther sel une base, ou plutôt lorsqu'on saponifiera (expression admise) un éther sel, on obtiendra un sel métallique et un hydrate organique ou plutôt l'alcool correspondant.

C'est sur cette propriété qu'ont les éthers de pouvoir être saponifiés par l'action des alcalis caustiques qu'est basé leur dosage.

Si nous faisons agir sur une solution d'acétate d'éthyle une solution alcaline, voici la réaction qui se produit :



Cet hydrate d'éthyle étant sans action sur les réactifs indicateurs acidimétriques, il faudra doser l'acide acétique de l'éther comme s'il était seul.

Pour cela, ajoutons à notre solution étherée quelques gouttes de phénolphthaléine et 20 cm³ de solution de soude N/10 et, afin que la saponification soit complète, faisons bouillir une heure. Cette décomposition des éthers par les alcalis exige, en effet, un temps assez long, comme la majeure partie des réactions que l'on observe dans les composés organiques. On peut opérer à froid, il faut au moins vingt-quatre heures; à la température de l'ébullition, une heure suffit généralement.

La quantité X d'acide acétique correspondant à l'éther s'est combinée avec une certaine quantité de soude. Ajoutons alors 20 cm³ de solution d'acide sulfurique N/10. Le liquide se décolore et pour revenir à la teinte rosée, c'est-à-dire titrer l'acide en excès, il faut ajouter (A) cm³ de soude N/10.

La somme des principes acides du mélange étant égale à la somme des principes alcalins, nous aurons :

$$\underbrace{\text{X}}_{\substack{\text{acide acétique} \\ \text{de l'éther.}}} + \underbrace{20 \text{ cm}^3}_{\substack{\text{acide sulfurique} \\ \text{N/10.}}} = \underbrace{20 \text{ cm}^3}_{\substack{\text{soude N/10.}}} + \underbrace{\text{A cm}^3}_{\substack{\text{soude N/10.}}} \quad (1)$$

Mais 20 cm³ acide sulfurique N/10 étant saturés par 20 cm³ de soude N/10, l'équation (1) devient :

$$\underbrace{\text{X}}_{\substack{\text{acide acétique} \\ \text{de l'éther.}}} = \underbrace{\text{A cm}}_{\substack{\text{soude N/10.}}}$$

Or, 1 cm³ de soude N/10 est saturé par 0 gr. 0060 d'acide acétique, de même que 0 gr. 0060 d'acide acétique se combinent avec 0 gr. 0046 d'alcool éthylique pour donner 0 gr. 0088 d'éther acétique et 0 gr. 0018 d'eau. Nous aurons alors :

Acide acétique (correspondant à la quantité d'éther acétique de la solution) = A × 0 gr. 0060.

Éther acétique contenu dans la solution = A × 0 gr. 0088.

Pour tous les dosages qui vont suivre, c'est d'après cette méthode, qui du reste est celle des laboratoires officiels d'État en France, que nous opérerons. Cependant nous devons mentionner les observations suivantes faites par M. X. Roques au Congrès de chimie de 1896 (page 469) :

1° Défaut de certitude et de sensibilité de l'indicateur de titrages « phénolphtaléine » ;

2° Action des aldéhydes sur la potasse, les aldéhydes se résinifiant détruisent une partie de l'alcalinite ;

3° Action de la potasse sur les sels ammoniacaux.

Toutefois nous n'avons pas trouvé mieux, et avec de la pratique on peut réduire au minimum certaines de ces causes d'erreurs.

Dans bien des cas aussi, nous avons contrôlé nos résultats en nous servant, comme l'ont indiqué MM. Barbet et Jandrier, d'une solution de sucrate de chaux au lieu de soude pour effectuer la saponification : le sucrate de chaux n'a pas d'influence sur les aldéhydes. Nous n'avons pas observé de différences sensiblement appréciables. Aussi, tous les chiffres que nous donnerons dans ce travail seront ceux obtenus par saponification sodique. Ajoutons encore qu'il faut toujours employer des ballons de verre ne fournissant pas d'alcalis aux liquides que l'on y fait longtemps bouillir.

Comme nous l'avons déjà signalé, les dosages d'éthers que nous avons effectués dans des vins destinés à des distillateurs de profession ont été très souvent en désaccord avec ceux fournis par d'autres chimistes. Or, nous opérons, pour

effectuer la saponification, d'après la méthode officielle, comme eux du reste. Alors, d'où pouvaient donc provenir ces différences ? Comme nous n'avons pas été longtemps sans l'apprendre, ces différences provenaient du mode opératoire employé pour la distillation, et c'est en effet la seule cause de nos divergences, comme l'expérience que nous avons acquise en faisant ce long travail nous l'a démontré d'une façon irréfutable.

Résumons donc les méthodes employées pour doser les éthers dans les vins.

Dans une publication de M. U. Gayon sur *les éthers des vins, 1903*, nous trouvons : « Les éthers sont difficilement « entraînés à la distillation ; il faut quatre distillations « successives pour les séparer. La proportion recueillie dans la « première distillation est la même et égale à 66 % de la « quantité totale d'éther pour des vins très divers, sains ou « altérés de la Gironde », et M. Gayon conseille de distiller les 10/11 du liquide ; on recueille ainsi les 2/3 des éthers, c'est-à-dire qu'il faut distiller 110 cm³ de vin, en recueillir 100 cm³ ; saturer l'acidité libre et saponifier avec la soude N/10. On multiplie le résultat trouvé par 3/2.

M. le docteur Hubert, dans un travail sur les éthers dans les vins (*Annales de chimie analytique*, 1907, page 191), distingue deux catégories d'éthers :

1° Éthers volatils ;

2° Éthers non volatils ;

Et il conseille de doser les éthers totaux et les éthers volatils. Voici sa méthode :

« *Éthers totaux.* — On introduit 50 cm³ de vin et 100 cm³ de « soude décimale dans une fiole de 500 cm³ ; on agite, on « bouche la fiole et on l'abandonne pendant vingt-quatre heures « à la température ordinaire ; au bout de ce temps, on peut « considérer la saponification des éthers comme terminée ;

« on ajoute au mélange 100 cm³ d'acide sulfurique décinormal
« et l'on agite ; on prend deux grands verres à expériences de
« 750 cm³, on les remplit aux 3/4 d'eau distillée, puis on y
« ajoute quelques gouttes d'une solution de phénophtaléine et
« de la soude décinormale jusqu'à coloration rose persistante
« pendant une minute ; dans le premier verre, on introduit
« 10 cm³ de vin à examiner et, dans le deuxième, 50 cm³ du vin
« traité à la soude, puis réacidifié comme il est indiqué plus
« haut ; ces 50 cm³ correspondant à 10 cm³ de vin, on titre
« l'acidité des deux liquides au moyen de la soude décinormale
« qu'on ajoute jusqu'à coloration rose persistante. En opérant
« ainsi sur le vin très dilué, on n'est pas gêné par sa couleur,
« qui du rouge passe au vert pour revenir au rose franc lorsque
« le liquide est légèrement alcalin. La grande dilution permet de
« distinguer très nettement l'apparition de la réaction colorée. »

Un centimètre cube de soude décinormale saponifie 0 gr. 00878 d'éther acétique ; il faudra donc multiplier par 0 gr. 878 la différence entre les deux nombres de centimètres cubes de soude titrée employés, pour avoir les éthers totaux qu'il convient d'évaluer en acétate d'éthyle.

« *Éthers volatils.* — On distille 500 cm³ de vin à feu très
« modéré, de manière que la moitié passe en une heure environ
« dans un ballon jaugé de 250 cm³. Lorsque le liquide arrive
« tout près du trait de jauge, on retire le ballon, on le plonge
« dans l'eau froide, on complète au trait avec de l'eau distillée,
« on prélève 50 cm³ du mélange qu'on introduit dans un ballon
« de 300 cm³ avec 30 cm³ d'alcool absolu chimiquement pur et
« 20 cm³ de soude décinormale ; on chauffe au réfrigérant à
« reflux pendant une heure, et on procède ensuite comme l'ont
« indiqué MM. Girard et Cuniasse pour le dosage des éthers
« dans leur *Manuel pratique de l'analyse des alcools* (pages
« 197 et 198). »

D'autres méthodes de dosage des éthers consistent à distiller

le vin dans le but d'en faire une eau-de-vie et à effectuer le dosage dans cette dernière (c'est en somme le dosage des éthers dans l'eau-de-vie provenant du vin). Mais cette distillation peut s'effectuer de deux manières différentes : soit en cherchant à obtenir du premier coup une eau-de-vie titrant 50°, c'est la méthode que l'on peut dénommer « de l'Armagnac » ; soit encore en distillant une première fois le vin tant qu'il passe de l'alcool et en redistillant ce brouillis ou flegmes de façon à obtenir, cette fois-ci, un liquide alcoolique titrant 50° environ, c'est la méthode que l'on peut dénommer « des Charentes ». Ce sont ces deux procédés qui étaient employés concurremment et simultanément dans un but de contrôle au laboratoire de M. le professeur Blarez.

Pour toutes les expériences que nous allons relater, nous nous sommes servi, en guise de chaudière, d'un grand ballon destiné à recevoir le liquide à distiller. Ce ballon, suivant le cas, était en communication aussi directe que possible avec le réfrigérant (méthode des Charentes), ou bien surmonté au préalable d'un déflegmateur (méthode de l'Armagnac).

Dans des expériences préliminaires et préparatoires, nous avons successivement employé comme déflegmateur soit un long tube large, plus ou moins incliné et plus ou moins soumis au refroidissement de façon à ramener dans le ballon les vapeurs qui s'y condensaient, soit un déflegmateur à deux boules, puis à trois boules, et enfin un déflegmateur en S à 4 branches, tout cela dans le but d'obtenir d'un *premier jet* des titres alcooliques plus ou moins élevés.

Comme source de chaleur, nous avons toujours utilisé un bec de Bunzen ordinaire à forme cintrée, dit bec Berthelot.

A la suite du déflegmateur, venait le réfrigérant alimenté par un rapide courant d'eau froide.

Non seulement nous avons cherché à obtenir des liquides alcooliques à titre différent, mais nous avons aussi cherché à voir l'influence que pouvait avoir la durée de chauffe de la

distillation. Nous n'avons retiré que peu de profit de ces études préliminaires; aussi sommes-nous vite arrivé à choisir la méthode qui nous paraissait la plus avantageuse, et c'est elle qui nous a servi à obtenir les chiffres qui vont figurer dans ce travail, méthode que nous décrirons, du reste, en temps opportun.

Nous avons, en outre, cherché à épuiser le vin de tous ses éthers, soit en ajoutant à la vinasse une quantité connue d'alcool chimiquement pur et en distillant un certain nombre de fois successives, soit en l'épuisant par l'eau distillée et en redistillant plusieurs fois. Puis, nous avons entrepris de distiller le vin à siccité dans le vide, et, pour cela, nous avons adopté l'appareil et la méthode décrits dans le *Traité des vins et spiritueux*, de M. le professeur Blarez.

A propos de chacune de ces méthodes, nous indiquerons des expériences permettant de juger de son degré d'exactitude vis-à-vis d'un même produit et de la constance des résultats; puis nous l'appliquerons aux divers types de vins sur lesquels nous avons opéré. Enfin, pour comparer tous les résultats obtenus entre eux, nous les réunirons dans des tableaux spéciaux, puis enfin dans un tableau général.

L'étude préliminaire de la question des éthers dans les vins nous a conduit à exposer notre sujet d'une certaine façon dans les pages qui suivent. En premier lieu, nous parlerons des méthodes fournissant des résultats intéressants plus les vins eux-mêmes que les eaux-de-vie que l'on veut en retirer. Nous étudierons ensuite les procédés permettant de retirer tous les éthers volatils existant dans les vins. Enfin, nous passerons en revue les modes opératoires que l'on peut appeler usuels et pratiques, c'est-à-dire ceux renseignant sur les quantités d'éthers que les eaux-de-vie préparées avec les vins analysés pourront contenir.

Pour établir des comparaisons entre ces différentes méthodes, nous avons opéré sur le même vin par chacune d'elles et

successivement. Et, pour pouvoir comparer les résultats fournis par les différentes sortes de vins susceptibles d'être offerts pour la distillation, nous avons fait choix de quatorze types de vins différents, blancs ou rouges, de régions diverses et d'années différentes.

Pour ne pas répéter à chaque analyse les indications utiles à connaître à propos de chacun des types de vins soumis à nos expériences, nous les représenterons par des chiffres romains de I à XIV, et nous allons donner ci-dessous toutes les indications nécessaires les concernant.

NUMÉROS des VINS	NATURE du VIN	ORIGINE	ANNÉE	TITRE ALCOOLIQUE ‰ en volume	ACIDITÉ TOTALE en SO ⁴ H ² ‰	EXTRAIT SEC à 100°
I	Rouge	<i>Midi</i>	1906	11° 2	5° 68	21 ^g
II	Blanc	<i>Gironde</i> .. Bouliac	1905	8° 8	4° 90	20 ^g
III	Blanc de rouge	D° .. Bouliac.....	1905	8° 6	4° 41	16 ^g 20
IV	Rouge (tous cépages)	D° .. Bouliac.....	1905	9° 5	4° 99	19 ^g
V	Rouge	D° .. Bouliac.....	1903	10° 9	4° 90	23 ^g
VI	Rouge	D° .. Langon.....	1890	9° 4	5° 09	22 ^g 50
VII	Blanc	<i>Charentes</i> Borderies.....	1902	10° 2	5° 78	21 ^g
VIII	Blanc	D° .. Borderies.	1903	9°	5° 88	20 ^g
IX	Blanc	D° .. Borderies.....	1904	8° 8	7° 35	20 ^g
X	Blanc	D° .. Borderies.....	1905	8° 75	6° 56	17 ^g
XI	Blanc	D° .. Segonzac (G ^{de} Champagne)	1906	11° 10	6° 07	19 ^g
XII	Blanc	D° .. Segonzac d° ..	1907	7° 7	5° 39	17 ^g
XIII	Blanc	D° .. Segonzac d° ..	1907	8° 2	5° 58	18 ^g
XIV	Blanc	D° .. Segonzac d° ..	1907	8° 15	4° 90	17 ^g

CHAPITRE II

Des différentes méthodes à employer pour doser la totalité des éthers dans les vins.

On peut diviser les méthodes de dosage en plusieurs groupes: celles ne visant que les vins eux-mêmes, c'est-à-dire qui permettent de doser les éthers que renferme un vin, pour pouvoir établir, le cas échéant, des comparaisons entre cette teneur en éthers et les qualités ou défauts de ce liquide, puis celles qui sont de nature à renseigner sur les quantités d'éthers que le vin pourra apporter à l'eau-de-vie que l'on préparera avec lui.

Dans le premier groupe de méthodes que nous étudions spécialement dans ce Chapitre, nous ne pouvons pas nous dispenser de placer en premier lieu celle basée sur la théorie qui veut, étant données les lois des équilibres chimiques, que dans un milieu complexe comme le vin renfermant de l'eau, de l'alcool, des acides, ces derniers doivent former, avec les alcools, une quantité d'éther qui dépend, le temps mis à part, des proportions des constituants.

1° Procédé Berthelot.

Cette question des éthers dans les vins n'est pas, en effet, sans avoir intéressé de tout temps les chimistes. En 1864, M. Berthelot publiait, dans les *Annales de chimie et physique*, un travail sur la quantité totale des éthers contenus dans les vins, et il concluait :

« 1° La formation des éthers s'effectue d'une manière

« nécessaire par suite des actions réciproques qui se produisent directement entre les acides et les alcools. Ces actions sont aussi fatales et aussi régulières que les actions réciproques entre les acides et les bases. Elles se distinguent surtout par ce qu'elles sont subordonnées à l'influence du temps.

« 2° La formation des éthers a lieu quelle que soit la quantité d'eau mise en présence.

« 3° Elle tend peu à peu vers un certain équilibre qui peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs années.

« 4° Cet équilibre est indépendant de la température.

« 5° Il dépend des proportions d'acide, d'alcool et d'eau.

« La quantité d'éther qui doit se former est sensiblement proportionnelle au poids total de l'acide. La quantité d'alcool qui entre en combinaison dépend seulement du rapport entre la somme des équivalents des acides et des alcools. »

Pour pouvoir établir la quantité d'éthers qui se formera dans un vin il faut déterminer :

Le poids de l'eau ;

Le poids des alcools ;

Le titre acide de la liqueur.

Ce sont les rapports entre ces trois quantités qui ont fourni les tableaux et les courbes qui figurent dans les *Annales de chimie et physique* (1862-1863-1864) et la formule empirique qui suit :

En admettant qu'on soit arrivé à l'état d'équilibre

$$Y = 1.17 A + 2.8$$

« A est le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool et les poids réunis d'alcool et d'eau.

« Y est le coefficient d'éthérification actuelle, c'est-à-dire le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool actuellement combiné sous forme d'éther et celui de l'alcool équivalent à l'acide libre.

« Enfin, cette formule est applicable tant que les liqueurs ne renferment pas plus de 20 à 25 % en poids d'alcool. »

D'après ce qui précède, il va donc être facile de calculer la quantité d'éther qui doit exister dans un vin.

En effet, si nous désignons par X le poids de l'alcool actuellement combiné sous forme d'éther, et par a l'acidité de ce vin, on a, d'après la définition de Y

$$Y = \frac{100 x}{a}$$

$$\text{D'où } X = \frac{Y a}{100}$$

$$X = \frac{(1,17 A + 2,8) a}{100}$$

Mais en France on calcule l'acidité des vins en acide sulfurique ; si donc nous appliquions cette formule, nous aurions la quantité d'éthers exprimée en acide sulfurique ; aussi, pour pouvoir comparer ces résultats avec ceux que nous obtiendrions par d'autres méthodes, c'est-à-dire avoir les éthers exprimés en acétate d'éthyle, faudra-t-il multiplier cette valeur de X par $88/98 = 0,898$ ou $0,9$.

A l'aide de cette formule, nous allons calculer quelle est la quantité d'éthers que contiendrait chacun des quatorze échantillons de vins sur lesquels nous avons fait courir nos expériences.

Vin n° 1.

Titre alcoolique 11,2 — Extrait 24 grammes — Acidité 5°68.
Alcool en poids par litre 89°6.

$$A = \frac{89,6 \times 100}{960} = 9,33$$

$$\text{Ether par litre} = \frac{(1,17 \times 9,33 + 2,8) 5,68}{100} \times 0,9 = 0^{\circ}610$$

Si l'on veut rapporter cette quantité d'éthers par litre de vin à l'alcool anhydre qu'il contient, c'est-à-dire si l'on veut obtenir le coefficient d'éthers, il faut effectuer les calculs suivants :

Coefficient d'éthers pour 100 cm³ d'alcool à 100° = :

$$\frac{0,610 \times 100 \times 100}{1.000 \times 11,2} = \frac{6^s 10}{11,2} = \frac{6.100^{mg}}{11,2} = 544^{mg} 6$$

D'après cette formule, il est facile de voir que lorsqu'on connaît la quantité d'éthers exprimée en grammes contenue dans un litre de vin, si l'on veut avoir le coefficient d'éthers de ce même vin exprimé en milligrammes, il suffit de représenter la quantité par litre en dimilligrammes, c'est-à-dire prendre quatre chiffres à droite de la virgule et diviser par le titre alcoolique.

Les résultats, calculés d'après cette formule, sont consignés dans le tableau suivant :

DÉSIGNATION DES VINS	TITRE alcoolique	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	ALCOOL en poids par litre	A	ÉTHER par litre de vin	Coefficient
I	11°2	24 ^s	5°68	89°6	9.33	0°610	544 ^{mg} 6
II	8°8	20°	4°90	70°4	7.19	0°483	548 ^{mg} 6
III	8°6	16°20	4°41	68°8	7	0°435	505 ^{mg} 8
IV	9°5	19°	4°99	76°	7.75	0°531	558 ^{mg} 9
V	10°9	23°	4°90	87°2	8.9	0°581	533 ^{mg}
VI	9°4	22°50	5°09	75°20	7.8	0°544	578 ^{mg} 7
VII	10°2	21°	5°78	81°6	8.3	0°650	637 ^{mg} 2
VIII	9°	20°	5°88	72°	7.3	0°597	641 ^{mg} 7
IX	8°8	20°	7°35	70°4	7.1	0°733	833 ^{mg}
X	8°75	17°	6°56	70°	7.1	0°655	748 ^{mg} 5
XI	11°1	19°	6°07	88°8	9	0°726	654 ^{mg} 3
XII	7°7	17°	5°39	61°6	6.2	0°485	630 ^{mg}
XIII	8°2	18°	5°58	65°6	6.6	0°526	641 ^{mg} 4
XIV	8°15	17°	4°90	65°20	6.6	0°462	566 ^{mg} 8

2° Procédé de M. U. Gayon.

Comme nous en avons exposé le principe précédemment, « on distille 110 cm³ de vin dans un petit ballon et l'on recueille « 100 cm³ de distillat. On sature le liquide avec de l'eau de « chaux, ce qui permet de déterminer l'acidité volatile par la « méthode Duclaux; puis on ajoute 20 cm³ d'une solution de « soude N/20, et l'on fait bouillir pendant trois quarts d'heure « au moins dans une fiole reliée à un réfrigérant ascendant; « après refroidissement, on sature l'excès de soude par de « l'acide sulfurique N/20. Soit n le volume de solution acide « employée, le poids d'acide éthérifié par litre, exprimé en « éthers acétiques, sera donné par la formule :

$$« p = (20 - n) \times 0,044 \times \frac{3}{2} (1) »$$

Au lieu de titrer l'excès de soude, nous avons préféré employer la méthode par retour déjà exposée, c'est-à-dire que si, tout d'abord, on met 20 cm³ de soude N/20 pour effectuer la saponification, une fois celle-ci terminée, on ajoute 20 cm³ d'acide N/20, et l'on titre alors l'excès d'acide avec de la soude N/20. Soit m le nombre de centimètres cubes de soude N/20 nécessaire pour revenir au virage rosé, la formule devient :

$$p = 0,0044 \times m \times 10 \times \frac{3}{2}$$

et si l'on emploie de la soude N/10

$$p = 0,0088 \times m \times 10 \times \frac{3}{2}$$

Ceci nous donnera, d'après M. Gayon, la quantité d'éthers existant dans le vin. Toutefois, nous n'aurons pas ainsi la

(1) GAYON, *Sur les éthers des vins*, 1903.

quantité que nous avons réellement retirée du vin dans cette distillation. Comme cette quantité peut être intéressante à connaître, nous avons cru devoir, après chaque expérience, faire un simple calcul afin de savoir combien, d'après ce procédé de distillation, nous obtenions d'éthers dans le produit distillé.

Si nous désignons toujours par m le nombre de centimètres cubes de soude N/10 nécessaire pour saponifier ces 100 cm³ de distillat, nous avons :

$$\text{Éthers par litre de vin} = \frac{0,0088 \times m \times 1.000}{110}$$

(quantité réellement obtenue)

La méthode de M. Gayon est empirique; il reconnaît lui-même que, aussi simplifiée qu'elle soit, il a obtenu de bons résultats en ce qui concerne les vins de la Gironde, qu'il a plus particulièrement étudiés. Cela est dû à ce que, si, pour épuiser un vin, il faut quatre distillations successives, comme le lui a montré une suite de séries d'observations concordantes, il n'a pu arriver à simplifier la durée de ces expériences multiples en ajoutant à la quantité d'éthers retirée dans une première et simple distillation la moitié de la quantité d'éthers dosée, que parce qu'il avait observé que les vins qu'il analysait permettaient l'application de sa formule.

Le tableau, d'autre part, donne le résultat de nos observations.

(Voir le tableau ci-après.)

		QUANTITÉ DE SOUDE employée	ÉTHERS par litre DE VIN	COEFFICIENT	QUANTITÉ RÉELLEMENT RETIRÉE	
					ÉTHERS par litre DE VIN	COEFFICIENT
Vin n° I...	A....	4cm³ 7 N/10	0g 620	553mg 6	0g 375	334mg 8
	B....	4cm³ 8 »	0g 633	565mg 1	0g 384	342mg 8
	C....	4cm³ 8 »	0g 633	565mg 1	0g 384	342mg 8
	Moyenne.		0g 628	561mg 2	0g 381	340mg 1
Vin n° II...	A....	9cm³ 2 N/20	0g 607	689mg 7	0g 368	418mg 1
	B....	9cm³ 1 »	0g 600	683mg »	0g 363	413mg 3
	C....	9cm³ 2 »	0g 607	689mg 7	0g 368	418mg 1
	Moyenne.		0g 604	687mg 3	0g 366	416mg 5
Vin n° III		1cm³ 9 N/10	0g 250	290mg 7	0g 152	176mg 7
Vin n° IV		3cm³ 2 »	0g 422	444mg 2	0g 256	268mg 4
Vin n° V		9cm³ 8 N/20	0g 646	592mg 6	0g 392	359mg 6
Vin n° VI		5cm³ 7 N/10	0g 752	800mg »	0g 455	484mg »
Vin n° VII		5cm³ 7 »	0g 752	737mg 6	0g 456	447mg 6
Vin n° VIII		5cm³ » »	0g 660	733mg 3	0g 400	444mg 4
Vin n° IX		5cm³ 9 »	0g 778	884mg »	0g 472	536mg 3
Vin n° X		3cm³ 6 »	0g 475	545mg 1	0g 288	329mg 1
Vin n° XI		2cm³ 9 »	0g 382	344mg 1	0g 232	209mg »
Vin n° XII		4cm³ » »	0g 528	685mg 7	0g 320	415mg 6
Vin n° XIII		3cm³ 8 »	0g 501	611mg 7	0g 303	369mg 5
Vin n° XIV		2cm³ 5 »	0g 330	404mg 9	0g 200	245mg 4

3° Procédé de M. Hubert. — Éthers totaux.

Nous avons précédemment décrit cette méthode (page 17) ; nous n'avons pas à y revenir.

Nous désignerons par A le nombre de centimètres cubes de solution alcaline N/10 nécessaire pour saturer 50 cm³ du mélange où nous avons saponifié les éthers, ces 50 cm³ correspondant à 10 cm³ de vin.

Nous désignerons par B le nombre de centimètres cubes de solution alcaline N/10 nécessaire pour saturer 10 cm³ de vin.

Le tableau suivant renferme tous nos résultats analytiques :

(Voir les tableaux ci-après.)

DESIGNATION DU VIN		A	B	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT
I	A	13cm ³ 2	11cm ³ 6	1g 408	1.257mg 1
	B	13cm ³ 3	11cm ³ 8	1g 320	1.178mg 5
	C	13cm ³ 3	11cm ³ 7	1g 408	1.257mg 1
	Moyenne des trois dosages...			1g 376	1.264mg 2
II	A	11cm ³ 7	10cm ³	1g 496	1.700mg
	B	11cm ³ 8	10cm ³ 2	1g 408	1.600mg
	C	11cm ³ 8	10cm ³	1g 584	1.800mg
	Moyenne des trois dosages...			1g 496	1.700mg
III		10cm ³	9cm ³	0g 880	1.023mg
IV		12cm ³ 4	10cm ³ 2	1g 936	2.037mg
V		12cm ³ 8	10cm ³	2g 464	2.260mg 5
VI		12cm ³ 6	10cm ³ 4	1g 936	2.059mg 5
VII		13cm ³	11cm ³ 8	1g 056	1.035mg
VIII		13cm ³ 2	12cm ³	1g 056	1.173mg 3
IX		16cm ³ 1	15cm ³	0g 968	1.000mg
X		14cm ³ 6	13cm ³ 4	1g 056	1.230mg 8
XI		13cm ³ 5	12cm ³ 4	0g 968	854mg
XII		11cm ³ 7	11cm ³	0g 616	800mg
XIII		12cm ³	11cm ³ 4	0g 528	643mg 9
XIV		10cm ³ 7	10cm ³	0g 616	756mg 9

Tableau récapitulatif des différentes méthodes donnant la totalité des Éthers.

	VIN N° I		VIN N° II		VIN N° III		VIN N° IV		VIN N° V		VIN N° VI		VIN N° VII	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Méthode Berthelot . . .	0g 610	544mg 6	0g 483	548mg 6	0g 435	505mg 8	0g 531	558mg 9	0g 581	533mg 8	0g 544	578mg 7	0g 650	637mg 2
» Gayon	0g 628	761mg 2	0g 604	687mg 3	0g 250	290mg 7	0g 422	444mg 2	0g 646	592mg 6	0g 752	800mg 8	0g 752	737mg 6
» Hubert. (Totaux)	1g 376	1264mg 2	1g 496	1700mg 8	0g 880	1023mg 8	1g 953	2037mg 8	2g 464	2260mg 5	1g 936	2059mg 5	1g 956	1035mg 8
	VIN N° VIII		VIN N° IX		VIN N° X		VIN N° XI		VIN N° XII		VIN N° XIII		VIN N° XIV	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Méthode Berthelot . . .	0g 597	641mg 7	0g 733	833mg 8	0g 655	748mg 5	0g 726	854mg 3	0g 485	630mg 8	0g 526	641mg 4	0g 462	566mg 8
» Gayon	0g 660	733mg 3	0g 778	884mg 8	0g 475	545mg 4	0g 382	344mg 1	0g 528	685mg 7	0g 501	611mg 7	0g 330	404mg 9
» Hubert. (Totaux)	1g 056	1173mg 3	0g 968	1000mg 8	1g 056	1230mg 8	0g 908	854mg 8	0g 616	800mg 8	0g 528	643mg 9	0g 616	756mg 9

Remarques générales.

D'abord, il ressort d'une façon indiscutable que dans tous les essais faits avec tous les vins analysés, tant rouges que blancs, tant vieux que jeunes, le procédé qui donne les chiffres les plus élevés est celui décrit par M. Hubert pour le dosage des éthers totaux, fixes ou volatils. Il est même aisé de remarquer que les vins paraissent donner d'autant plus d'éthers totaux qu'ils sont âgés.

Des vins de 1907, c'est-à-dire des vins nouveaux, ont donné : 800 — 643,9 — 759,9.

Un vin de 1906, analysé après plus d'un an, a donné 854.

Avec des vins de plus de deux ans d'âge on a obtenu des chiffres dépassant 1,000.

Ces expériences montrent donc qu'en vieillissant les éthers totaux augmentent assez rapidement pendant les premières années ; mais nos expériences ne nous ont pas permis de tirer d'autres conclusions. Maintenant, ajoutons que si ce dosage des éthers totaux, fixes et volatils peut être intéressant en ce qui concerne le vieillissement des vins, il n'offre pas un intérêt saillant en ce qui concerne la teneur en éther des eaux-de-vie obtenues par la distillation des vins.

En outre, on peut remarquer que les nombres Hubert sont toujours plus élevés que ceux fournis par la méthode Berthelot qui pourtant, elle, doit donner un résultat théorique maximum. Il y a alors lieu de se demander si, dans le procédé de M. Hubert, on ne dose pas, en même temps que les éthers fixes et volatils, d'autres substances n'ayant aucune analogie avec les éthers.

En ce qui concerne les vins eux-mêmes ou leur vieillissement, le procédé employé par M. Gayon présente certaines particularités intéressantes.

D'abord, il donne des chiffres assez élevés. Mais si on les

compare à ceux obtenus par les autres méthodes que nous exposerons plus loin ou bien encore à ceux calculés par la formule Berthelot, on observe que souvent, principalement pour les vins âgés de plus de deux ans, les nombres obtenus sont voisins des nombres calculés par la dite formule, mais que quelquefois ils sont inférieurs et d'autres fois notablement supérieurs. En somme, il n'y a pas de corrélation suffisante pour admettre ce procédé comme donnant assez d'exactitude concluante pour l'évaluation des éthers que le distillateur pourra espérer retirer d'un vin lorsqu'il en fera de l'eau-de-vie. Du reste, nous reviendrons plus loin sur ces particularités et nous espérons pouvoir les expliquer.

La formule Berthelot donne des chiffres qui ne peuvent être atteints qu'au bout d'un certain nombre d'années. Ces chiffres sont des maximums. Ils sont intéressants encore au point de vue de la connaissance des vins, mais ils ne peuvent nullement renseigner le distillateur sur la teneur en éthers de l'eau-de-vie qu'il peut obtenir avec un vin donné.

Donc, ces différents procédés, pour les motifs que nous venons d'invoquer, doivent être écartés en tant que procédés de dosage des éthers dans les vins destinés à la chaudière.

CHAPITRE III

Méthodes permettant de retirer tous les éthers volatils existant dans les vins.

A. — Méthodes par épuisement au moyen de distillations successives.

1° Epuisement par l'alcool à 50°.

Cette méthode consiste à distiller le vin de façon à enlever l'eau-de-vie, puis à ajouter à la vinasse de l'alcool pur à 50°, à redistiller et à renouveler un certain nombre de fois cette opération. On dose les éthers dans les produits distillés.

Mode opératoire. — Nous avons pris une quantité de vin telle qu'en recueillant 100 cm³ de distillat, tout l'alcool du vin y soit concentré et que l'eau-de-vie ainsi obtenue soit d'un titre d'environ 50°.

A la vinasse restée dans le ballon, nous avons ajouté 100 cm³ d'alcool à 50°, chimiquement pur, exempt d'éthers. C'est ce nouveau mélange que nous avons soumis à une deuxième distillation pour recueillir environ 100 cm³. Après chaque distillation, nous avons répété cette opération jusqu'à ce que l'eau-de-vie obtenue ne contienne plus qu'une quantité négligeable d'éther.

Chaque fois nous avons pris le titre alcoolique de l'eau-de-vie obtenue : il oscillait entre 49° 5 et 50° 2.

L'appareil dont nous nous sommes servi consistait en un ballon en verre de 1,500 cm³ contenant le vin à distiller. Le ballon était surmonté d'un tube déflegmateur en S à quatre branches; puis venait un serpentín placé dans un courant d'eau froide.

Le résultat de nos expériences est résumé dans les tableaux ci-après :

(Voir les tableaux ci-après.)

QUANTITÉ de vin INITIALE	QUANTITÉ DISTILLÉE	QUANTITÉ E.-de-Vie SAPONI- FIÉE	QUANTITÉ de Soude N/10 EMPLOYÉE	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
						ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° V							
500cm3	100cm3	50cm3	7cm3 8	0g 274	251mg 3		
			1cm3 8	0g 061	54mg		
			0cm3 5	0g 017	15mg 6		
			0cm3 5	0g 017	15mg 6		
			0cm3 1	0g 003	2mg 7		
			0cm3 2	0g 006	5mg 5		
			0cm3 1	0g 003	2mg 7		
Sept distillations						0g 381	347mg 4
Vin n° VI							
550cm3	100cm3	50cm3	9cm3	0g 288	306mg 4		
			2cm3 3	0g 073	77mg 4		
			1cm3 2	0g 038	40mg 4		
			0cm3 6	0g 019	20mg 2		
			0cm3 6	0g 019	20mg 2		
			0cm3 6	0g 019	20mg 2		
			0cm3 3	0g 009	10mg 2		
Sept distillations						0g 465	495mg
Vin n° VII							
500cm3	100cm3	100cm3	23cm3	0g 404	397mg 4		
			1cm3 2	0g 017	17mg 2		
			0cm3 6	0g 0105	10mg 2		
			0cm3 6	0g 0105	10mg 2		
			0cm3 6	0g 0105	10mg 2		
			0cm3 2	0g 003	3mg 4		
			0	0	0		
Six distillations						0g 456	448mg 6

QUANTITÉ de vin INITIALE	QUANTITÉ DISTILLÉE	QUANTITÉ E.-de-Vie SAPONI- FIÉE	QUANTITÉ de Soude N ^o 10 EMPLOYÉE	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
						ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° VIII							
600cm3	100cm3	100cm3	14cm3	0g 205	227mg 7		
			4cm3 9	0g 072	80mg		
			2cm3 9	0g 042	46mg 6		
			1cm3 5	0g 022	24mg 4		
			1cm3 2	0g 017	18mg 8		
			1cm3 1	0g 016	17mg 7		
			0cm3 9	0g 013	14mg 4		
			1cm3 1	0g 016	17mg 7		
			1cm3 1	0g 016	17mg 7		
			0cm3 8	0g 011	12mg 2		
			0cm3 8	0g 011	12mg 2		
			Onze distillations.....				
Vin n° IX							
600cm3	100cm3	100cm3	17cm3	0g 250	284mg		
			5cm3	0g 073	84mg		
			2cm3 2	0g 032	36mg 2		
			1cm3 8	0g 026	29mg 5		
			1cm3 1	0g 016	18mg 1		
			1cm3 1	0g 016	18mg 1		
			1cm3	0g 014	16mg		
			1cm3	0g 014	16mg		
			0cm3 7	0g 010	11mg 3		
			0cm3 7	0g 010	11mg 3		
			0cm3 7	0g 010	11mg 3		
			Onze distillations.....				

QUANTITÉ de vin INITIALE	QUANTITÉ DISTILLÉE	QUANTITÉ E. de-Vie SAPONI- FIÉE	QUANTITÉ de Soude N/10 EMPLOYÉE	ÉTHERS par LIVRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
						ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° XIV							
600 ^{cm3}	100 ^{cm3}	50 ^{cm3}	3 ^{cm3} 6	0g 105	128mg 8		
		100 ^{cm3}	2 ^{cm3} 7	0g 039	47mg 8		
			1 ^{cm3} »	0g 014	17mg 1		
			0 ^{cm3} 8	0g 011	13mg 5		
			0 ^{cm3} 7	0g 010	12mg 1		
			0 ^{cm3} 5	0g 0073	9mg 1		
			0 ^{cm3} 2	0g 0029	3mg 6		
			0	0	0		
Sept distillations,						0g 189	231mg 9

Remarques générales.

Ces expériences sont des plus instructives et des plus intéressantes.

La première opération consiste à obtenir avec le vin mis en expérience une eau-de-vie d'un titre voisin de 50°. C'est tout à fait, en opérant en petit, le moyen d'obtention des eaux-de-vie par la méthode de l'Armagnac, sur laquelle nous reviendrons un peu plus loin. Nous pouvons même dire, dès à présent, que la presque totalité des chiffres que nous donnerons à l'égard de cette méthode sont ceux obtenus à l'occasion des expériences décrites ici; ce seront ceux fournis par la première distillation.

Il est facile de se rendre compte, en examinant les tableaux d'expériences qui précèdent, que cette première distillation est bien loin de dégager du vin tous les éthers, et qu'il n'y a pas de rapport constant entre la quantité retirée par cette

distillation *premier jet* et le total obtenu en additionnant les nombres obtenus dans les produits des distillations successives. En effet, dans certains cas, cette première distillation ne fournit qu'environ les $\frac{2}{5}$ du nombre total. Dans d'autres cas, on en obtient environ les $\frac{4}{5}$ (Vin VII). Voilà une des principales raisons pour laquelle la méthode de M. Gayon n'est pas applicable aux vins destinés à la chaudière.

La seconde distillation enlève à la vinasse une forte proportion d'éther ; mais il n'y a pas encore de rapport constant avec la quantité dosée dans le premier produit distillé, il y a même des écarts considérables ; par exemple, cette seconde distillation a donné moins du vingtième d'éther que la première en ce qui concerne le vin n° VII. On a obtenu plus de la moitié en ce qui concerne les vins n° I et n° X. Avec les autres vins, on a obtenu des proportions intermédiaires.

La troisième et la quatrième distillations ont toutes permis d'enlever des quantités très appréciables d'éthers à la vinasse, mais sans qu'il puisse être établi de rapports constants entre les différents vins analysés, chacun d'eux ayant l'air de se comporter d'une façon spéciale.

En poursuivant l'examen de ces tableaux d'analyses, on peut voir que, pour certains vins, nous avons poursuivi nos distillations jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'éther entraîné. Ces résultats ont été obtenus :

à la 5 ^e distillation pour les vins n ^{os} IV et XI			
à la 6 ^e	»	»	n ^o VII
à la 7 ^e	»	»	n ^o XIV

Pour d'autres vins, nous avons poursuivi jusqu'à douze distillations en enlevant toujours des éthers, et, chose digne de remarque, les quantités enlevées à partir d'un certain nombre devenaient constantes, de telle sorte qu'on est en droit de se demander si l'éther qui passe à la distillation dans de telles conditions est un éther relativement assez fixe,

préexistant dans le vin, et entraîné en petite quantité selon les lois physiques qui régissent les tensions de vapeurs, ou bien, au contraire, si les petites quantités d'éthers ne proviendraient pas de l'éthérification, au cours des expériences, de certains acides du vin sur l'alcool ajouté.

Il est à la connaissance de tous que les vins peuvent renfermer des acides libres très nombreux et très variés. Si on a pu reconnaître les acides tartrique, malique, succinique, lactique, on a signalé parfois la présence d'autres acides, fixes ou volatils, et rien n'indique que, par suite d'une longue ébullition, quelques dédoublements ne puissent se produire, et que, des acides prenant naissance, des éthers ne soient engendrés par le même fait. Ces éthers se trouvent, du reste, en si petite quantité, qu'il n'est pas possible de les isoler et d'en faire l'étude; il faudrait, pour cela, opérer en grand, pouvoir distiller des hectolitres de vins ou de vinasses, et nous n'avons pas eu le moyen de le faire. Nous croyons cependant qu'il y aurait là un très intéressant sujet d'étude pour ceux qui, étant distillateurs ou ayant une grande distillerie à leur disposition, s'intéresseraient à cette question.

Quoi qu'il en soit, dans de telles conditions, les résultats fournis par cette méthode ne peuvent donc qu'être entachés de plusieurs erreurs; si elle peut être appliquée sans grands inconvénients pour certains vins, pour d'autres, elle ne peut l'être.

2° *Épuisement par l'eau.*

Nous avons tout d'abord cherché à savoir comment l'éther acétique ajouté à un vin se comportait à la distillation. Pour cela, nous avons pris 100 cm³ de vin, nous y avons ajouté 10 cm³ d'eau et nous avons distillé 100 cm³. Au résidu, nous avons ajouté 100 cm³ d'eau et nous avons distillé 100 cm³. Nous avons recommencé cette opération jusqu'à ce

que nous obtenions un distillat exempt d'éthers. A cette vinasse, complètement débarrassée d'éthers volatils, nous avons ajouté de l'alcool pur, de l'éther acétique et de l'eau distillée, de façon à refaire un volume de 100 cm³. Nous avons ainsi reconstitué un vin qui aurait eu pour titre alcoolique 10° et qui aurait contenu 0 gr. 352 d'éther acétique par litre. Sur ce vin, nous avons procédé aux mêmes distillations que précédemment :

1° Pris 100 cm³ de vin + eau distillée 10 cm³. Distillé 100 cm³. Le dosage des éthers dans ces 100 cm³ de distillat a nécessité 4 cm³ de soude N 10, ce qui fait :

Éthers par litre = $0.0088 \times 4 \times 10 = 0$ gr. 352 (en éther acétique).

2° Au résidu nous avons ajouté : eau distillée 100 cm³ et distillé 100 cm³. Ce distillat était exempt d'éthers.

De cette expérience nous concluons qu'en prenant 100 cm³ de vin + eau 10 cm³ et distillant 100 cm³, on enlève du premier jet tout l'éther acétique.

Mais les éthers des vins étant très nombreux, tous allaient-ils se comporter comme l'éther acétique seul ?

C'est ce que nous avons voulu voir en appliquant ce procédé aux différents vins sur lesquels nous avons expérimenté.

(Voir les tableaux ci-après.)

QUANTITÉ DE SOUDE N/10 employée	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
			ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° I				
4cm ³ 3	0g 378	337mg 6		
0cm ³ 2	0g 017	15mg 2		
Deux distillations			0g 395	352mg 8
Vin n° II				
4cm ³ 2	0g 369	419mg 3		
0cm ³ 2	0g 017	20mg »		
0	0	0		
0	0	0		
Deux distillations			0g 386	439mg 3
Vin n° III				
1cm ³ 7	0g 159	185mg 5		
0	0	0		
0	0	0		
Une distillation			0g 159	185mg 5
Vin n° IV				
3cm ³ »	0g 264	279mg 3		
0	0	0		
Une distillation			0g 264	279mg 3
Vin n° V				
4cm ³ 4	0g 387	355mg »		
0cm ³ 2	0g 17	16mg 1		
0	0	0		
Deux distillations			0g 404	371mg 1

QUANTITÉ DE SOUDE N/10 employée	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
			ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° VI				
5cm ³ 2	0g 457	486mg 8		
0cm ³ 4	0g 035	37mg 2		
0	0	0		
Deux distillations			0g 492	524mg
Vin n° VII				
5cm ³ 2	0g 457	448mg »		
0	0	0		
0	0	0		
Une distillation			0g 457	448mg
Vin n° VIII				
4cm ³ 6	0g 404	448mg 8		
0cm ³ 3	0g 026	29mg 3		
0	0	0		
Deux distillations			0g 430	478mg 1
Vin n° IX				
5cm ³ 3	0g 466	530mg »		
0	0	0		
Une distillation			0g 466	530mg
Vin n° X				
3cm ³ 2	0g 282	323mg 3		
0cm ³ 1	0g 008	10mg »		
0	0	0		
Deux distillations.....			0g 290	333mg 3

QUANTITÉ DE SOUDE N/10 employée	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	TOTAL	
			ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT
Vin n° XI				
2cm ³ 7	0g 237	213mg 5		
0	0	0		
0	0	0		
Une distillation			0g 237	213mg 5
Vin n° XII				
3cm ³ 7	0g 325	422mg »		
0cm ³ 8	0g 070	90mg 9		
0cm ³ 3	0g 026	34mg 2		
0	0	0		
Trois distillations			0g 421	547mg 1
Vin n° XIII				
3cm ³ 3	0g 290	354mg 1		
0cm ³ 3	0g 026	32mg 1		
0cm ³ 1	0g 008	10mg 7		
0	0	0		
Somme des trois distillations.			0g 325	396mg 9
Vin n° XIV				
2cm ³ 2	0g 193	236mg 8		
0	0	0		
Une distillation			0g 193	236mg 8

Remarques générales.

Comme on peut le voir par ce qui précède, il semble que, parfois, dans une première distillation on peut retirer tous les éthers volatils analogues à l'éther acétique du vin; d'autres fois, il faut reprendre le résidu par de l'eau et procéder à de nouvelles distillations pour arriver à épuisement. Cela montre d'une façon indubitable que les éthers du vin ne sont pas toujours les mêmes dans les différents vins. Dans certains de ces liquides, les éthers volatils ont un point d'ébullition assez bas et une tension de vapeur très grande, de telle sorte qu'ils passent avec les produits d'une première distillation tout comme s'il s'agissait uniquement d'acétate d'éthyle. Dans d'autres vins, il y a, en outre, des éthers dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'eau, et qui ont une tension de vapeur assez faible; il faut donc, pour les entraîner, procéder à une longue ébullition et faire un nombre plus ou moins grand de distillations successives.

Chaque vin, selon son espèce et selon la nature plus ou moins complexe des éthers qu'il renferme, se comporte d'une façon spéciale; de telle sorte, que, *à priori*, il est difficile de fixer une règle unique pour isoler les éthers d'un vin par cette méthode, qui ne peut être parfaite, quoiqu'on n'ait pas toutefois à redouter avec elle la formation d'éthers étrangers au vin comme avec celle par épuisement au moyen d'un liquide alcoolique. Dans tous les cas, ce n'est pas en multipliant le résultat d'une première distillation par un certain facteur que l'on peut arriver à un résultat exact.

Nous avons alors pensé qu'on pourrait simplifier le problème, faciliter le départ de ces éthers particuliers et remédier aux différents inconvénients des deux méthodes d'épuisement

que nous venons de décrire, en distillant le vin sous pression très réduite, de façon à augmenter la tension de volatilisation de ces corps étherés et à les distiller sans les décomposer. C'est pour atteindre ce but que nous avons voulu distiller le vin dans le vide. Et pour bien lui enlever toutes les substances volatiles, nous avons voulu pousser la distillation jusqu'à ce que le vin à distiller soit réduit à l'état d'extrait sec.

B. — Méthode par distillation à siccité dans le vide.

Pour faire cette distillation nous avons essayé différents dispositifs.

Tout d'abord, celui décrit par M. Blarez à propos du « dosage rapide de l'acidité fixe et de l'acidité volatile dans les vins », dosage décrit dans son Ouvrage sur les Vins et Spiritueux (page 135), et en suivant le même mode opératoire que pour le dosage de l'acidité volatile directe, mais en dosant les éthers dans le produit distillé.

Nous avons aussi tenté de faire constamment le vide pendant toute la durée de la distillation, de façon à activer cette dernière. Pour éviter des pertes de substances volatiles par entraînement, nous avons mis, entre notre trompe à faire le vide et notre réfrigérant, plusieurs flacons laveurs. Ce procédé ne nous a pas donné de bons résultats, car nous avons retrouvé des éthers jusque dans le deuxième flacon laveur. Donc, en faisant constamment le vide, nous devons fatalement perdre des éthers. C'est pourquoi nous avons adopté définitivement le dispositif et le mode de procéder de distillation de M. Blarez.

Dans un ballon de un litre environ, on verse 100 cm³ de vin dont on veut déterminer la quantité d'éther et on ajoute quelques fragments de tuyaux de pipe ou pierre ponce pour régulariser l'ébullition et éviter les soubresauts. Ce ballon est bouché par un bouchon en caoutchouc portant deux trous.

Par l'un, pénètre un tube à entonnoir et à robinet; il va jusqu'au centre du ballon; dans l'entonnoir, on a placé 20 cm³ d'eau distillée. Par l'autre trou, sort un tube abducteur relié à un tube de gros diamètre placé dans un réfrigérant de un mètre de long et incliné à 45°. L'extrémité de ce tube s'engage dans le col d'un ballon au moyen d'un bouchon en caoutchouc. Ce ballon porte une tubulure latérale qui est munie d'un robinet pouvant être mis en communication avec un appareil à faire le vide. C'est dans ce ballon, ayant une capacité de 250 cm³ environ, que l'on reçoit le liquide distillé. Enfin, pour bien condenser les vapeurs, on refroidit ce ballon en faisant tomber sur lui un jet continu d'eau froide.

Au moyen d'une trompe à eau, on fait le vide dans l'appareil; lorsque l'on n'a plus qu'une pression intérieure comprise entre 720 et 750^{mm}, on ferme le robinet de la tubulure latérale du ballon condensateur. Puis le ballon contenant le vin étant placé sur un bain-marie, on chauffe. Lorsque tout le liquide est distillé et que le résidu est réduit à l'état d'extrait sec, on ouvre légèrement le robinet du tube à entonnoir et l'on fait tomber environ 10 cm³ d'eau distillée. Cette eau, en se vaporisant, entraîne les dernières vapeurs. Puis, quand le résidu est revenu à l'état d'extrait sec, on ouvre de nouveau le robinet du tube à entonnoir; l'air, rentrant brusquement dans l'appareil, finit de balayer les vapeurs du ballon et du réfrigérant et elles se condensent toutes dans le ballon récipient.

Il ne reste qu'à transvaser le liquide distillé et à effectuer le dosage des éthers.

Les résultats de toutes nos expériences sont consignés dans le tableau général qui suit :

(Voir les tableaux ci-après.)

DÉSIGNATION des VINS	QUANTITÉ de soude N/10 employée	ÉTHERS par LITRE DE VIN	COEFFICIENT	
I.	A.	5cm ³	0g 440	392mg 8
	B.	5cm ³ 2	0g 457	408mg
	C.	5cm ³	0g 440	392mg 8
	Moyenne des 3 dosages	»	0g 445	397mg 8
II.	A.	4cm ³ 8	0g 422	480mg 6
	B.	4cm ³ 7	0g 413	470mg
	C.	4cm ³ 7	0g 413	470mg
	Moyenne des 3 dosages	»	0g 416	473mg 5
III.	2cm ³ 3	0g 202	235mg 3	
IV.	3cm ³ 6	0g 316	333mg 4	
V.	4cm ³ 8	0g 422	387mg 1	
VI.	5cm ³ 7	0g 501	532mg 9	
VII.	6cm ³ 1	0g 536	526mg 2	
VIII.	5cm ³ 2	0g 457	507mg 7	
IX.	5cm ³ 8	0g 510	580mg 7	
X.	4cm ³	0g 352	402mg 2	
XI.	3cm ³ 3	0g 290	261mg 3	
XII.	4cm ³ 8	0g 422	548mg	
XIII.	3cm ³ 7	0g 325	397mg	
XIV.	2cm ³ 7	0g 237	276mg	

**Tableau récapitulatif des dosages effectués par les méthodes d'épuisement
par l'alcool, par l'eau et dans le vide.**

VIN N° I	VIN N° II		VIN N° III		VIN N° IV		VIN N° V		VIN N° VI		VIN N° VII	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Épuisement par l'alcool .	0g 272	234mg 30g 361	411mg 80g 160	190mg 30g 288	305mg »	0g 381	347mg 4	0g 465	495mg »	0g 456	448mg 6	
Épuisement par l'eau...	0g 395	352mg 80g 386	430mg 30g 159	185mg 50g 264	274mg 3	0g 404	371mg 1	0g 492	524mg »	0g 457	448mg »	
Distillation dans le vide.	0g 445	397mg 80g 416	473mg 50g 202	235mg 30g 316	333mg 4	0g 422	387mg 1	0g 501	532mg 9	0g 536	520mg 2	
VIN N° VIII	VIN N° IX		VIN N° X		VIN N° XI		VIN N° XII		VIN N° XIII		VIN N° XIV	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Épuisement par l'alcool .	0g 441	489mg 40g 471	535mg 80g 323	372mg 50g 247	222mg 8	0g 429	556mg 5	0g 331	404mg 1	0g 189	231mg 9	
Épuisement par l'eau...	0g 430	478mg 10g 466	530mg »	0g 290	333mg 30g 237	213mg 5	0g 421	547mg 1	0g 325	396mg 9	0g 193	236mg 8
Distillation dans le vide.	0g 457	507mg 70g 510	580mg 70g 352	402mg 20g 290	261mg 3	0g 422	548mg »	0g 335	397mg »	0g 237	276mg »	

Remarques générales.

Le rapprochement que l'on peut faire, dans les chiffres du tableau récapitulatif qui précède, entre les résultats obtenus au moyen des trois méthodes décrites dans ce Chapitre, permet de voir que, dans la majorité des cas, les chiffres les plus élevés sont ceux obtenus par la méthode de distillation à siccité dans le vide. C'est, du reste, la méthode qui prête le moins à la critique, parce que pendant cette distillation, qui, en somme, est assez rapide, l'alcool passe dès le début, et quoiqu'il y ait accumulation d'acides dans le résidu, il ne peut y avoir éthérification faute d'alcool. La température atteignant vers la fin 98° à 99°, il peut, grâce au vide, passer des éthers dont le point d'ébullition est de beaucoup supérieur à 100°, tandis que pour les entraîner à la pression ordinaire, il faut un temps très long et de nombreuses distillations successives.

Les quelques vins qui ont fourni davantage d'éthers par la méthode d'épuisement à l'alcool que par celle du vide sont ceux précisément qui ont nécessité de très nombreuses distillations successives, et par conséquent au cours desquelles il a pu être engendré des éthers étrangers au vin examiné.

En résumé, pour tous ces motifs, nous croyons pouvoir adopter et recommander la méthode du dosage des éthers après séparation par distillation dans le vide jusqu'à siccité, comme étant celle qui donne le plus exactement la quantité d'éthers se trouvant dans un vin.

CHAPITRE IV

Méthodes dites usuelles et pratiques.

Ces méthodes ne peuvent pas donner la totalité des éthers, mais elles peuvent fournir des renseignements plus ou moins exacts sur la teneur en éthers des eaux-de-vie obtenues par la distillation de vins donnés.

1^o Procédé de M. Hubert. — Éthers volatils.

Nous ne reviendrons pas sur le mode opératoire que nous avons déjà décrit (page 18); nous allons simplement donner ci-après les résultats que nous avons obtenus pour nos quatorze types de vins.

(Voir le tableau ci-après.)

DÉSIGNATION DES VINS		QUANTITÉ		ÉTHERS PAR LITRE de vin	COEFFICIENT
		de distillat saponifié	de soude N/10 employée		
I	A	100cm³ »	4cm³ 3	0g 189	168mg 8
	B	50cm³ »	2cm³ 1	0g 184	165mg 5
	C	50cm³ »	2cm³ 1	0g 184	165mg 5
	Moyenne des trois dosages			0g 186	166mg 6
II	A	50cm³ »	3cm³ 4	0g 299	340mg »
	B	50cm³ »	3cm³ 5	0g 308	350mg »
	C	50cm³ »	3cm³ 5	0g 308	350mg »
	Moyenne des trois dosages			0g 305	348mg 3
III	100cm³ »	3cm³ »	0g 132	152mg 3	
IV	50cm³ »	2cm³ 7	0g 237	248mg 3	
V	50cm³ »	4cm³ 1	0g 360	330mg 2	
VI	50cm³ »	4cm³ 8	0g 422	448mg 5	
VII	100cm³ »	9cm³ 3	0g 409	401mg 1	
VIII	100cm³ »	8cm³ 1	0g 356	395mg 5	
IX	100cm³ »	10cm³ 2	0g 448	510mg »	
X	50cm³ »	3cm³ 1	0g 272	310mg 8	
XI	100cm³ »	5cm³ 1	0g 224	201mg 8	
XII	100cm³ »	8cm³ 4	0g 369	480mg »	
XIII	100cm³ »	5cm³ 6	0g 246	300mg »	
XIV	50cm³ »	1cm³ 8	0g 158	194mg 3	

2° Méthodes du Laboratoire Blarez.

A. — *Distillation à la mode des Charentes ou par brouillis.*

Nous avons distillé une quantité de vin telle, qu'entre le volume du vin initial et le volume du distillatum, il y ait un rapport simple, cela pour faciliter les calculs. Nous avons aussi cherché à obtenir un titre alcoolique voisin de 50°. Dans la première distillation, nous avons recueilli environ les deux tiers du liquide et c'est ce liquide que nous avons redistillé. Chaque fois, nous avons déterminé le titre alcoolique de notre eau-de-vie. Ici, nous distinguerons deux coefficients :

L'un, coefficient théorique ou T, calculé en se basant sur le titre alcoolique du vin ;

L'autre, coefficient réel ou R, calculé non plus d'après la quantité d'éthers que contient un litre de vin et sur le titre alcoolique de ce vin, mais simplement d'après le degré alcoolique que possède l'eau-de-vie obtenue.

Les résultats de tous ces essais sont consignés dans le tableau ci-après :

(Voir le tableau ci-après.)

DÉSIGNATION DES VINS	QUANTITÉ		TITRE alcoolique de l'eau-de- vie	QUANTITÉ		ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT		
	de vin initiale	d'eau-de- vie distillée		d'eau-de- vie saponifiée	de soude N/10 employée		théorique	réel	
I	A.	500cm³ »	100cm³ »	54° 75	50cm³ »	4cm³ 3	0g 151	135mg 1	138mg 2
	B.	500cm³ »	100cm³ »	56° 1	50cm³ »	5cm³ »	0g 176	157mg 2	156mg 8
	C.	500cm³ »	100cm³ »	56° »	50cm³ »	4cm³ 5	0g 155	141mg 4	141mg 4
	Moyenne des trois dosages.....						0g 161	144mg 5	145mg 5
II	A.	600cm³ »	100cm³ »	51° »	50cm³ »	9cm³ 2	0g 269	306mg 7	317mg 4
	B.	600cm³ »	100cm³ »	52° 7	50cm³ »	9cm³ 4	0g 276	313mg 6	315mg »
	C.	600cm³ »	100cm³ »	52° 6	50cm³ »	9cm³ 3	0g 272	309mg »	311mg 1
	Moyenne des trois dosages.....						0g 272	309mg »	314mg 5
III	600cm³ »	100cm³ »	51° 7	50cm³ »	4cm³ 6	0g 134	155mg 8	156mg 5	
IV	550cm³ »	100cm³ »	52° »	50cm³ »	7cm³ 2	0g 230	242mg 1	243mg 7	
V	500cm³ »	100cm³ »	54° 3	50cm³ »	8cm³ 8	0g 309	283mg 4	287mg »	
VI	550cm³ »	100cm³ »	51° 6	50cm³ »	9cm³ 9	0g 316	336mg 2	337mg 6	
VII	500cm³ »	100cm³ »	50° 9	100cm³ »	24cm³ 5	0g 431	422mg 7	423mg 5	
VIII	600cm³ »	100cm³ »	53° 8	100cm³ »	17cm³ »	0g 249	273mg 3	278mg »	
IX	600cm³ »	100cm³ »	52° 6	100cm³ »	20cm³ 9	0g 306	347mg 7	349mg 6	
X	600cm³ »	100cm³ »	52° 2	100cm³ »	4cm³ 8	0g 140	160mg »	161mg 8	
XI	500cm³ »	100cm³ »	55° »	100cm³ »	10cm³ 7	0g 188	169mg 3	171mg 2	
XII	700cm³ »	100cm³ »	53° 5	100cm³ »	28cm³ 2	0g 354	459mg 7	463mg 8	
XIII	600cm³ »	100cm³ »	49° »	100cm³ »	11cm³ 8	0g 173	211mg »	211mg 9	
XIV	650cm³ »	100cm³ »	53° »	100cm³ »	8cm³ 5	0g 115	141mg 1	141mg 1	

B. — Distillation à la mode de l'Armagnac.

Nous avons cherché à obtenir un titre alcoolique voisin de 50° en faisant qu'entre les volumes de liquide à distiller et distillés il existât un rapport simple afin de faciliter nos calculs. Nous avons aussi déterminé chaque fois le titre de l'eau-de-vie obtenue et nous distinguerons encore le coefficient théorique et le coefficient réel.

L'appareil dont nous nous sommes servi est celui que nous avons décrit à propos du procédé par épuisement par l'alcool à 50° (page 35).

Les résultats de nos expériences sont consignés dans le tableau ci-après :

(Voir les tableaux ci-après.)

DÉSIGNATION DES VINS	QUANTITÉ		TITRE alcoolique de l'eau-de- vie	QUANTITÉ		ÉTHERS par litre de vin	COEFFICIENT		
	de vin initiale	d'eau-de- vie distillée		d'eau-de- vie saponifiée	de soude N/10 employée		théorique	réel	
I	A.	500cm ³ »	100cm ³ »	53° 3	50cm ³ »	3cm ³ 4	0g 119	106mg 8	112mg 1
	B.	500cm ³ »	100cm ³ »	56° »	50cm ³ »	3cm ³ 6	0g 126	113mg 1	113mg 2
	C.	500cm ³ »	100cm ³ »	55° »	50cm ³ »	3cm ³ 6	0g 126	113mg 1	115mg 3
	Moyenne des trois expériences						0g 124	111mg »	113mg 5
II	A.	600cm ³ »	100cm ³ »	52° »	50cm ³ »	8cm ³ »	0g 234	266mg »	270mg 7
	B.	600cm ³ »	100cm ³ »	51° 5	50cm ³ »	7cm ³ 8	0g 228	260mg »	266mg 3
	C.	600cm ³ »	100cm ³ »	52° »	50cm ³ »	8cm ³ 1	0g 237	270mg »	273mg »
	Moyenne des trois expériences						0g 233	265mg 3	268mg 6
III	600cm ³ »	100cm ³ »	50° 6	50cm ³ »	3cm ³ 4	0g 099	115mg 9	118mg 2	
IV	550cm ³ »	100cm ³ »	52° »	50cm ³ »	5cm ³ 9	0g 188	198mg »	199mg 7	
V	500cm ³ »	100cm ³ »	53° 8	50cm ³ »	7cm ³ 8	0g 274	251mg 3	255mg 1	
VI	550cm ³ »	100cm ³ »	49° 5	50cm ³ »	9cm ³ »	0g 288	306mg 4	320mg »	
VII	500cm ³ »	100cm ³ »	50° 7	100cm ³ »	23cm ³ »	0g 404	397mg 4	399mg 2	
VIII	600cm ³ »	100cm ³ »	53° 8	100cm ³ »	14cm ³ »	0g 205	227mg 7	229mg »	
IX	600cm ³ »	100cm ³ »	50° 8	100cm ³ »	17cm ³ 1	0g 250	284mg »	296mg 2	
X	600cm ³ »	100cm ³ »	50° »	50cm ³ »	4cm ³ 1	0g 120	137mg 1	144mg 3	
XI	500cm ³ »	100cm ³ »	54° »	100cm ³ »	10cm ³ 7	0g 188	169mg 3	174mg 3	
XII	700cm ³ »	100cm ³ »	52° »	100cm ³ »	27cm ³ »	0g 339	440mg 2	457mg »	
XIII	600cm ³ »	100cm ³ »	48° 8	100cm ³ »	12cm ³ 7	0g 186	227mg »	229mg »	
XIV	600cm ³ »	100cm ³ »	48° »	50cm ³ »	3cm ³ 6	0g 105	128mg 8	132mg »	

Tableau récapitulatif des Méthodes usuelles.

	VIN N° I		VIN N° II		VIN N° III		VIN N° IV		VIN N° V		VIN N° VI		VIN N° VII	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Méthode Hubert.....	0g 186	166mg 60g 305	348mg 30g 132	152mg 30g 237	248mg 30g 360	330mg 20g 422	448mg 50g 409	401mg 1						
» des Charentes.....	0g 161	145mg 50g 272	314mg 50g 134	156mg 50g 230	243mg 70g 309	287mg 0g 316	337mg 60g 431	423mg 5						
» de l'Armagnac.....	0g 124	113mg 50g 233	268mg 60g 049	118mg 20g 188	199mg 70g 274	255mg 10g 288	320mg 20g 404	399mg 2						
	VIN N° VIII		VIN N° IX		VIN N° X		VIN N° XI		VIN N° XII		VIN N° XIII		VIN N° XIV	
	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient	Éthers par litre	Coefficient
Méthode Hubert.....	0g 356	395mg 50g 448	510mg 0g 272	310mg 80g 224	201mg 80g 369	480mg 0g 246	300mg 0g 158	194mg 3						
» des Charentes.....	0g 249	278mg 0g 306	349mg 60g 140	161mg 80g 188	171mg 20g 354	463mg 80g 173	211mg 90g 115	141mg 1						
» de l'Armagnac.....	0g 205	229mg 0g 250	296mg 20g 120	144mg 30g 188	174mg 30g 339	457mg 0g 186	224mg 0g 105	132mg						

Remarques.

D'une façon générale, de ces trois méthodes, celle qui donne les résultats les plus élevés est celle de M. Hubert. Celle de « l'Armagnac » fournit les résultats les plus faibles, et celle des « Charentes » les résultats moyens; il n'y a que deux exceptions pour le vin n° XI et le vin n° XIII. Cela est facile à comprendre : le procédé de « l'Armagnac », nécessitant une déflegmation constante pour permettre d'obtenir, avec un liquide alcoolique faible (8° à 10°), une eau-de vie à 50°, doit ramener constamment dans la chaudière ou le ballon distillatoire les éthers peu volatils.

Dans la méthode dite « Charentaise », le brouillis s'obtient sans déflegmation, et alors beaucoup d'éthers passent; ce n'est que lors de la deuxième distillation, lorsqu'on veut avoir de l'eau-de-vie, que des éthers peu volatils restent dans le ballon distillatoire; mais, comme on opère cette seconde ébullition sur un liquide alcoolique titrant notablement plus que le vin, il ne reste qu'une partie moins importante d'éthers dans le résidu.

Enfin, dans le procédé de M. Hubert, le dosage se fait en réalité sur un brouillis, c'est-à-dire sur un produit de distillation assez aqueux et qui doit contenir notablement plus d'éthers que les produits précédents.

Si nous prenons comme base d'interprétation le chiffre d'éthers volatils du vin obtenus dans le vide (voir page 51), nous pouvons voir que, selon que l'on met en pratique les méthodes de dosage : Hubert, des Charentes, de l'Armagnac, on ne retire qu'une fraction seulement des éthers du vin.

Cette fraction, nous allons l'exprimer en centièmes dans le tableau ci-après :

(Voir le tableau ci-après.)

N° MÉTÈRES ou N°	DISTILLATION à alcool DANS LE VIDE	PROF. ÉDÉ. III BERT	PROF. ÉDÉ. DES CHÂP. ET L.	PROF. ÉDÉ. DE L'ARMAGNAC
I	337mg 8	163mg 2 = 41 %	143mg 5 = 36 %	113mg 5 = 28 %
II	473mg 5	348mg 3 = 73 %	314mg 5 = 66 %	268mg 6 = 56 %
III	255mg 3	152mg 3 = 64 %	156mg 5 = 66 %	118mg 2 = 50 %
IV	333mg 1	248mg 3 = 74 %	243mg 7 = 73 %	193mg 7 = 60 %
V	387mg 1	330mg 2 = 85 %	287mg = 74 %	255mg 1 = 65 %
VI	532mg 9	448mg 5 = 84 %	337mg 6 = 63 %	320mg = 60 %
VII	526mg 2	401mg 1 = 76 %	423mg 5 = 80 %	386mg 2 = 75 %
VIII	567mg 7	395mg 5 = 77 %	278mg = 54 %	229mg = 45 %
IX	580mg 7	510mg = 86 %	349mg 6 = 60 %	263mg 2 = 51 %
X	402mg 2	310mg 8 = 77 %	161mg 8 = 40 %	144mg 3 = 35 %
XI	261mg 3	261mg 8 = 77 %	171mg 2 = 65 %	174mg 3 = 65 %
XII	542mg	480mg = 87 %	432mg 8 = 84 %	457mg = 83 %
XIII	597mg	360mg = 75 %	211mg 9 = 53 %	229mg = 57 %
XIV	276mg	194mg 3 = 70 %	141mg 1 = 51 %	132mg = 47 %

Ces rapprochements sont on ne peut plus intéressants. Ainsi, on peut voir que, selon la nature des vins examinés, le procédé de dosage « Hubert » donne des chiffres qui oscillent entre 41 % et 89 % des éthers volatils totaux du vin dosé par la méthode de distillation à siccité dans le vide.

La méthode dite des « Charentes » fournit des résultats qui oscillent entre 36 % et 84 % des éthers volatils totaux.

Enfin, la méthode dite de « l'Armagnac » fournit des résultats oscillant entre 28 % et 83 % de ces mêmes éthers totaux.

Que conclure? si ce n'est que les eaux-de-vie ne peuvent pas contenir la totalité des éthers des vins distillés, que les proportions varient avec le procédé de distillation et avec la nature même du vin.

En conséquence, si on veut savoir quelle quantité d'éthers une eau-de-vie retirée d'un vin donné pourra contenir, il y aura lieu de faire le dosage des éthers en suivant, en petit, un mode opératoire le plus rapproché possible de celui qui sera mis en œuvre lorsqu'on voudra opérer en grand.

(Voir le tableau ci-après.)

Tableau récapitulatif des résultats.

NUMÉROS des VINS	ÉTHERS TOTAUX			ÉTHERS VOLATILS			ÉTHERS PRATIQUEMENT RETIRÉS		
	Méthode Lortholot.	Méthode Gayon.	Méthode Hubert.	Épuisement par l'alcool à 50°.	Épuisement par l'eau.	Distillation dans le vide.	Méthode Hubert.	Méthode des Charentes.	Méthode de l'Armagnac.
I	544 ^{mg} 6	561 ^{mg} 0	1,264 ^{mg} 2	234 ^{mg} 3	352 ^{mg} 8	397 ^{mg} 8	166 ^{mg} 6	145 ^{mg} 5	113 ^{mg} 5
II	548.6	687.3	1,700.0	411.8	439.3	473.5	348.3	314.5	268.6
III	505.8	290.7	1,023.0	190.3	185.5	235.3	152.3	156.5	118.2
IV	558.9	444.2	2,037.0	305.0	279.3	333.4	248.3	243.7	199.7
V	533.0	592.6	2,260.5	347.4	371.1	387.1	330.2	287.0	255.1
VI	578.7	800.0	2,059.5	495.0	524.0	532.9	448.5	337.6	320.0
VII	637.2	737.6	1,035.0	448.6	448.0	526.2	401.1	423.5	399.2
VIII	641.7	733.0	1,173.3	489.4	478.1	507.7	395.5	278.0	229.0
IX	833.0	884.0	1,000.0	535.8	530.0	580.7	510.0	349.6	296.2
X	748.5	545.1	1,230.8	372.5	333.3	402.2	310.8	161.8	144.3
XI	654.3	344.1	854.0	222.8	213.5	261.3	201.8	171.2	174.3
XII	630.0	685.7	800.0	556.5	547.1	548.0	480.0	163.8	457.0
XIII	641.4	611.7	643.9	404.1	396.9	397.0	300.0	211.9	229.0
XIV	566.8	404.9	756.9	231.9	236.8	276.0	194.3	141.1	132.0
Moyenne des 14 types de vins.	616 ^{mg} 0	594 ^{mg} 4	1,274 ^{mg} 1	374 ^{mg} 6	381 ^{mg} 0	418 ^{mg} 5	320 ^{mg} 5	263 ^{mg} 3	238 ^{mg} 3

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons été conduit à examiner :

1^o Les méthodes permettant de doser la totalité des éthers des vins, soit théoriquement par la formule de Berthelot, soit par le procédé de M. Gayon ou de M. Hubert. Nous avons fait les critiques de ces méthodes et avons conclu qu'elles n'étaient pas applicables au cas des vins destinés à faire des eaux-de-vie. Elles ne pouvaient nullement renseigner sur la teneur probable des eaux-de-vie en éthers, celles-ci une fois obtenues.

2^o Nous avons étudié ensuite les procédés au moyen desquels on peut arriver à doser la totalité des éthers volatils pouvant, par conséquent, passer en plus ou moins grande proportion, sinon en totalité, dans les eaux-de-vie. Nous avons montré les inconvénients des méthodes par distillations successivement opérées en reprenant les résidus par de l'alcool à 50° ou de l'eau distillée. La critique de ces méthodes et l'interprétation des résultats obtenus nous ont amené à les rejeter comme procédés suffisamment exacts de dosage.

Enfin, nous avons étudié une méthode de distillation dans le vide à siccité, et nous avons montré que ce procédé, en somme assez simple et beaucoup plus rapide que les précédents, donnait des résultats sur lesquels on pouvait compter. Aussi est-ce celui que nous préconisons pour doser la totalité des éthers volatils dans les vins destinés à la distillerie.

3^o Autre chose est de savoir la quantité plus ou moins grande d'éthers qu'un vin peut contenir, et de connaître la

quantité d'éthers que l'on peut qualifier d'*utiles* au distillateur ou au bouilleur. Cette quantité *utile* n'est qu'une fraction de la précédente et cette fraction oscillant dans de grandes limites (nous avons trouvé dans nos expériences de 28 % à 84 %), il y a donc lieu d'effectuer un dosage spécial en suivant un mode opératoire approprié.

Ainsi, si le vin doit être brûlé à la façon des « Charentes », on fait une petite quantité d'eau-de-vie par le procédé que nous avons décrit sous le nom de « Mode des Charentes », et on dose les éthers dans l'eau-de-vie obtenue par les méthodes ordinaires de saponification.

Si le vin doit être brûlé à la façon de « l'Armagnac », on opère de même, mais en suivant le mode opératoire Armagnacais.

Si on devait employer un autre procédé pour brûler le vin, il faudrait s'ingénier à faire en petit une préparation d'eau-de-vie par une méthode aussi identique que possible et à y doser les éthers.

Et dans le cas d'appareils distillatoires spéciaux, le problème ne pourrait être résolu qu'en faisant avec ces appareils la plus petite quantité possible d'eau-de-vie d'un vin donné, puis à doser les éthers dans cette eau-de-vie.

Vu : bon à imprimer,

Le Président,

C. BLAREZ.

Vu :

Le Doyen,

A. PITRES.

Vu et permis d'imprimer,

Bordeaux, le 22 Juin 1908.

Le Recteur de l'Académie,

R. THAMIN.

60532. — Bordeaux. — Imprimerie G. Delmas, rue Saint-Christoly, 40.
